

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-342068

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/52  
B24C 3/32  
B24C 11/00  
// C23C 16/44

(21)Application number : 2000-158418

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.2000

(72)Inventor : SUZUKI TAKAYUKI  
KAMATA MITSUJI  
YAGIOKA KATSUAKI**(54) VITREOUS CARBON MATERIAL****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a vitreous carbon material of which the dusting property is lowered by the improvement of the surface roughness keeping the effect of CVD film peeling protection and the like.

**SOLUTION:** The surface of the vitreous carbon material is roughened by the blasting with fine particles after coarse particles. The surface roughness is 2  $\mu\text{m}$  or more as the mathematical mean roughness (Ra) specified in JIS B 0601.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342068

(P2001-342068A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 35/52		B 2 4 C 3/32	Z 4 G 0 3 2
B 2 4 C 3/32		11/00	B 4 K 0 3 0
11/00		C 2 3 C 16/44	B
// C 2 3 C 16/44		C 0 4 B 35/52	G

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-158418 (P2000-158418)

(22) 出願日 平成12年5月29日 (2000. 5. 29)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 鈴木 孝幸

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 鎌田 充志

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 八木岡 克明

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム (参考) 4G032 AA07 BA02 BA04 GA12 GA19  
4K030 KA46

(54) 【発明の名称】 ガラス状炭素部材

(57) 【要約】

【課題】 表面の粗化を改善することによりCVD膜の剥離防止などの効果を保ちながら、発塵性を低減するガラス状炭素部材を提供する。

【解決手段】 粗い粒子によるブラスト処理後、細かい粒子によるブラスト処理を行って表面を粗化してなるガラス状炭素部材及び面粗さが、J I S B 0 6 0 1に規定される算術平均粗さで (R a) が2  $\mu$  m以上であるガラス状炭素部材。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 粗い粒子によるブラスト処理後、細かい粒子によるブラスト処理を行って表面を粗化してなるガラス状炭素部材。

**【請求項 2】** 面粗さが、JIS B 0601に規定される算術平均粗さで(Ra)が2μm以上であるガラス状炭素部材。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、半導体製造装置部材に適したガラス状炭素部材に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** ガラス状炭素とは、熱硬化性樹脂を炭化焼成して得られる炭素材料であり、ガラス状の非常に均質、緻密な構造を有する。このような炭素材料は、一般の炭素材料の特徴である導電性、化学的安定性、耐熱性、高純度等の性質に加え、構成粒子の脱落がないという優れた特長を有する。このような優れた特長から、近年ガラス状炭素は広範な産業分野で使用されており、特に半導体製造装置部材として極めて有用である。

**【0003】** ガラス状炭素部材は、その用途により表面を粗化させることが要求される場合がある。例えば、半導体デバイス製造のCVD膜を形成する工程では、装置の反応容器内側にある部材はCVD膜で覆われ、付着したCVD膜の膜厚が一定以上になると、剥離するという現象が生じ易い。この剥離した膜が製造する半導体デバイスの上に落下すると、製品歩留まりの低下を引き起こすことにより、剥離低減が大きな課題となっている。

**【0004】** この剥離低減の改善策として、部材の表面を粗化することが広く行われている。これは表面粗化によるアンカー効果で付着したCVD膜の密着性を上げるもので、剥離防止には大きな効果がある。

**【0005】** 一般に部材の表面を簡便に粗化する方法として、ブラスト処理がある。しかしながら、部材がガラス状炭素である場合、材質が脆性材料のため、ブラスト処理により形成された微細な凹凸は、欠陥を多く有する。このため、ハンドリングなどの接触によりブラスト処理面の微細な凸部は大きな応力を受け、これが破壊されて脱落することで発塵が生じる。また、プラズマCVD、プラズマエッチング等の装置においては、プラズマに接触する部材は消耗するが、ブラスト処理したガラス状炭素部材では、ブラスト処理による欠陥部分が、プラズマによる消耗で選択的に破壊され脱落して発塵が生じ易い。

**【0006】** ガラス状炭素はこのように表面をブラスト処理することで発塵し易くなり、本来の低発塵性という特長が失われてしまう。また、ガラス状炭素は、化学的・熱的に非常に安定であるため、薬液の腐食効果によるブラスト処理面の欠陥除去や、再熱処理(アニーリング)による欠陥修復といった方法での発塵性の低減は期

待できない。

**【0007】**

**【発明が解決しようとする課題】** 請求項1及び2記載の本発明は、表面の粗化を改善することによりCVD膜の剥離防止などの効果を保ちながら、発塵性を低減するガラス状炭素部材を提供するものである。

**【0008】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、粗い粒子によるブラスト処理後、細かい粒子によるブラスト処理を行って表面を粗化してなるガラス状炭素部材に関する。また、本発明は、面粗さが、JIS B 0601に規定される算術平均粗さで(Ra)が2μm以上であるガラス状炭素部材に関する。

**【0009】**

**【発明の実施の形態】** 本発明において、ガラス状炭素原料の熱硬化性樹脂としては特に制限はないが、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フuran樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等を挙げることができ、またこれら熱硬化性樹脂の混合物を用いることもできる。好ましくは、フuran樹脂、フェノール樹脂又はこれらの混合樹脂である。これらの熱硬化性樹脂を成形、硬化、焼成(炭化)、さらに必要に応じ高温熱処理してガラス状炭素とすることができる。

**【0010】** 上記熱硬化性樹脂の成形方法については特に制限はなく、(1)所要形状の型枠を用いて注型により成形する方法、(2)熱圧成形により所要形状に成形する方法、(3)遠心成形法により円筒形状に成形する方法等、一般的に公知の方法を用いることができる。また必要に応じてこれらの方法を組み合わせてもよい。

**【0011】** 熱硬化性樹脂の硬化は、成形温度以上の温度で行い、必要に応じて段階的に昇温させながら処理する。最終的には、最高温度130~200℃の熱処理を行い、十分に硬化を進める必要がある。熱硬化性樹脂の硬化が不十分であると、焼成の際、組織に欠陥が生じたり、著しい場合には発泡、割れが発生し、良好な特性のガラス状炭素部材を得ることができない場合がある。なお、この熱硬化性樹脂の硬化段階で、熱処理時の収縮を見込んで寸法加工を実施してもよい。

**【0012】** 次いで、不活性雰囲気中(通常、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスや窒素、水素、ハロゲンガス等、非酸化性ガスの少なくとも一種の気体からなる酸素を含まない雰囲気、減圧若しくは真空下又は黒鉛粉、炭素粉等に埋没させて大気を遮断した雰囲気)において通常約900℃以上の温度、好ましくは1000~1200℃の温度で焼成炭化する。その後、好ましくは1300~3000℃で高温熱処理を行いガラス状炭素とすることができる。前記方法でガラス状炭素部材を得た後、必要に応じて、ダイヤモンドドリル加工、超音波加工等の公知の加工方法で、寸法仕上げ加工を実施する。また、板状部材の場合、必要に応じ、ダイヤモンド、S

i C等の砥粒を使用する表面研磨により肉厚の加工を実施する。

【0013】上記の表面研磨加工が完了した後、仕上げのブラスト処理を実施する。ブラスト処理方法に特に制限はなく、例えば鋳鉄グリット、スティールグリット、SiC素等の公知の研削材を使用し、エアーブラスト法により保護部材表面を粗化する。研削材の粒径、エアー圧力及び処理時間を調節することにより適宜希望の面粗さとなるブラスト処理を行うことができる。

【0014】本発明においては、初め粗い粒子によるブラスト処理を行い、次いで細かい粒子によるブラスト処理を行う、所謂2段階のブラスト処理によって表面を粗化することを特徴としている。粗化する面の面粗さは2段階ブラスト処理の効果を顕著にするためには、面粗さがJIS B 0601に規定される算術平均粗さ（以下Raと称する）で2μm以上であることが必要とされる。

【0015】（Ra）が2μm以上であれば、表面の微細な凹凸が大きくなり、1段階目のブラスト処理で欠陥（クラック）が入り易く、2段階目の細かい粒子でのブラスト処理により粗い粒子の衝撃で欠陥の入った表面、即ち発塵の原因となる部分を削り取り、効果が顕著となる。（Ra）が2μm未満であると、1段階目のブラスト処理で欠陥が入り難いため、2段階目のブラスト処理の効果が小さくなる。

【0016】なお、前記の（Ra）は、JIS B 0601に規定されている方法で求められ、また（Ra）の範囲に対応するカットオフ値及び評価長さの標準値については、JIS B 0601の表1に示されるように、（Ra）が2μmを超え10μm以下の場合、カットオフ値2.5mm及び評価長さ12.5mmの標準値を用い、また（Ra）が2μm以下の場合、カットオフ値0.8mm及び評価長さ4mmの標準値を用いて測定される。

【0017】本発明における（Ra）の測定は、（株）東京精密製の表面粗さ形状測定機、サーフコム500Bを用い、また先端がR5μmの触針を用い、速度0.3mm/秒で行った。

【0018】なお、1段階目のブラスト処理で大きく荒れた面の表面粗さは、2段階目の細かい粒子でのブラスト処理によってもほとんど変わらず、2段階目の細かい粒子でのブラスト処理の効果は、前記のように欠陥の入った表面を削り取り、発塵性を低減することにある。

【0019】本発明のブラスト処理に用いられる研削材において、1段階目のブラスト処理に用いられる粗い粒子の粒度は、#30～#300の範囲が好ましく、#60～#250の範囲であることがさらに好ましい。一方、2段階目のブラスト処理に用いられる細かい粒子の粒度は、#200～#1000の範囲が好ましく、#250～#500の範囲であることがさらに好ましい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0021】実施例1～5及び比較例1～5

フェノール樹脂（日立化成工業（株）製、商品名 VP-11N）を容器に注型し、70℃で2日間保持して硬化させ、直径が350mmで厚さが4mmの樹脂成形体10枚を得た。この樹脂成形体を、90℃で3日間保持して硬化させた後、さらに150℃で3日間保持して樹脂硬化体を得た。次いでこの樹脂硬化体を電気炉に入れ、窒素気流中で2℃/時間の昇温速度で昇温し、800℃の温度で焼成炭化した。

【0022】次に、得られた焼成体を、さらに窒素雰囲気下で、2600℃の温度で熱処理してガラス状炭素平板を得た。このガラス状炭素平板を、ダイヤモンド工具を用いて、内径が205mmで外径が260mmのリング形状に加工し、さらにSiC砥粒を用いたラップ機で厚さが3.5mmに加工した。

【0023】この後、得られたガラス状炭素リングの表面を各々1枚ずつ表1に示す（Ra）になる条件でブラスト処理した。1段階目のブラスト処理には粒度が#100のSiC研削材を使用した。面粗さにはある程度のバラツキがあるため、1段階目のブラスト処理については、実施例1～3と比較例1の4枚を同一条件で処理した後、その平均の面粗さを表示した（実施例4～5と比較例2及び比較例3～4についても同一条件で処理した）。

【0024】また、2段階目のブラスト処理については、ダミーのガラス状炭素平板をブラスト処理し、これと全く同じ条件で実際の各ガラス状炭素リングを処理した。そのときのダミー平板の面粗さを、面内の5ヶ所について測定した平均値を、2段階目のブラスト処理条件として示した。なお2段階目のブラスト処理には粒度が#320のSiC研削材を使用した。以上のブラスト処理終了後、ガラス状炭素リングをアセトンで超音波洗浄した後、クリーンルーム内で再度純水洗浄してから150℃で乾燥させて完成させた。

【0025】次に、得られたガラス状炭素リングの発塵性の評価を行った。これは、クリーンルームで使用する不織布を、リング表面に擦り付けて汚れの状況を比較する方法であり、（1）直径が10mmの金属製円柱端面に不織布を両面テープで貼り付ける、（2）200gの荷重を掛ける、（3）上記円柱を、50mm/秒の一定速度で50mm移動させる、という条件下で評価を行った。擦り付けた後の不織布の汚れ状況を、比較例の汚れが一番ひどいものを4、未使用の汚れの全くない状態のものを0とした相対的な5段階評価で表現した。その結果を合わせて表1に示す。

【0026】また、各製造条件で得られたガラス状炭素リングを、半導体ウエハプラズマCVD装置のウエハ処

理台の周囲をカバーする部材として装置内に配置した。この装置で、Siウエハ上にシリコン酸化膜を成膜させた。なお条件は、処理ガスとして、TEOS（テトラエチルオルソシリケート）、酸素ガス及びArガスを流し、真空度0.04Torrの条件下でプラズマCVDによりシリコン酸化膜を成膜させた。

【0027】各製造条件で得られたガラス状炭素リングについて、シリコン酸化膜を成膜させた後のSiウエハ

表

上の、0.3 $\mu$ m以上のパーティクル数を測定した。また処理を繰り返してガラス状炭素リング上のシリコン酸化膜が厚くなり剥離が発生（ウエハ上のパーティクル数が急増する）するまでの、処理サイクル数を評価した。それぞれの結果を合わせて表1に示す。

【0028】

【表1】

1

番 号	1 段目ブラスト処理条件/ Ra ( $\mu$ m)	2 段目ブラスト処理条件/ Ra ( $\mu$ m)	不織布の汚染 (相対比較)	ウエハ上の パーティクル数 (個)	CVD膜剥離 までのサイク ル数 (回)	備 考
実施例1	4.2～5.8	0.5～0.7	2	25	490	—
実施例2	4.2～5.8	1.2～1.9	2	57	502	—
実施例3	4.2～5.8	3.2～4.0	3	150	512	—
比較例1	4.2～5.8	—	4	212	520	—
実施例4	2.3～3.1	0.5～0.7	1	12	368	—
実施例5	2.3～3.1	1.2～1.9	1	15	375	—
比較例2	2.3～3.1	—	2	53	389	—
比較例3	1.2～1.8	0.5～0.8	1	12	180	—
比較例4	1.2～1.8	—	1	13	185	—
比較例5	—	—	0	5	120	ラップ加工面 (ブラスト無し)
参考例	—	—	0	—	—	未使用不織布

30

【0029】表1に示されるように、本発明になるガラス状炭素部材を用いたガラス状炭素リングは、不織布の汚染、ウエハ上のパーティクル数及びシリコン酸化膜剥離までのサイクル数が良好であるのに対し、比較例1のガラス状炭素部材を用いたガラス状炭素リングは、不織布の汚染がひどく、ウエハ上のパーティクル数が多い、比較例2のガラス状炭素部材を用いたガラス状炭素リングは、同一条件で1段階目のブラスト処理を行った実施

例4及び5のガラス状炭素リングに比較してウエハ上のパーティクル数が多い、さらに比較例3、4及び5のガラス状炭素部材を用いたガラス状炭素リングは、シリコン酸化膜剥離までのサイクル数が少ないことがわかる。

【0030】

【発明の効果】請求項1及び2におけるガラス状炭素部材は、表面の粗化によりCVD膜の剥離防止などの効果を保ちながら、発塵性を大きく低減することができる。

40